

PA 6831758



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 11 712 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 11 712.0
㉔ Anmeldetag: 20. 3. 97
㉕ Offenlegungstag: 24. 9. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/16
C 08 L 29/04
C 08 L 1/00
C 08 L 3/00
C 08 L 5/00
C 08 L 33/04
C 08 L 31/00
C 08 L 35/00
C 08 L 39/00
C 08 L 39/06

DE 197 11 712 A 1

㉙ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

㉙ Erfinder:
Eck, Herbert, Dr., 83646 Bad Tölz, DE; Hopf,
Heinrich, 84489 Burghausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Verfahren zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern

㉙ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispergierbaren Dispersionspulvern mittels Trocknung von wäßrigen Dispersionen von wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Zugabe von Antiblockmittel nach dem Trocknungsvorgang, dadurch gekennzeichnet, daß als Antiblockmittel wasserlösliche Polymerpulver zugegeben werden.

DE 197 11 712 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern sowie die Verwendung von wasserlöslichen, pulverförmigen Schutzkolloiden als Antiblockmittel bei der Herstellung der genannten Dispersionspulver.

In Wasser redispersierbare Polymerpulver (Dispersionspulver) werden durch Trocknung der entsprechenden wäßrigen Polymerdispersionen, im allgemeinen durch Sprühtrocknung in einem heißen Luftstrom, hergestellt. Dispersionspulver von Polymeren mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g neigen aber, speziell bei der Einwirkung von Druck oder Temperatur, zur Verblockung der Pulverteilchen, wodurch die Redispersierbarkeit der Polymerteilchen in Wasser verschlechtert wird.

Die Blockstabilität von Dispersionspulvern von Polymerisaten deren $T_g < 50^\circ\text{C}$, insbesondere $< 20^\circ\text{C}$ beträgt, wird im allgemeinen durch Zumischen von anorganischen Pulvern, sogenannten Antiblockmitteln, wie Calciumcarbonat, Calciummagnesiumcarbonat, Silicaten wie Aluminiumsilicat oder Siliciumdioxid verbessert. Diese Antiblockmittel werden meistens beim Austragen der Polymerpulver aus dem Trockner zugegeben. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser dieser anorganischen Pulver beträgt gewöhnlich weniger als $40\text{ }\mu\text{m}$. Je kleiner er ist, desto besser können die anorganischen Teilchen die Polymerharzteilchen überziehen und deren Aneinanderkleben verhindern. So hängt auch die erforderliche Menge an anorganischem Pulver vom Verhältnis der Teilchengröße der Harzteilchen zu der des anorganischen Pulvers ab. Die zugesetzte Menge an anorganischem Pulver beträgt üblicherweise 2–30 Gew.-%, bezogen auf Harz. Nachteilig ist, daß die anorganischen Antiblockmittel-Teilchen für die redispersierbaren Harze gewissermaßen eine Verunreinigung darstellen, welche vor allem die Bindekraft der vornehmlich als Bindemittel in Beschichtungen oder Klebemittel eingesetzten Polymeren reduziert. Besonders nachteilig wirken sich anorganische Partikel bei der Textilbeschichtung und im Klebstoffsektor aus. Beim Einsatz in zementhaltigen Produkten bilden besonders die sehr feinteiligen anorganischen Partikel leicht Stäube, was ebenfalls unerwünscht ist.

Aus diesem Grund wurde nach Alternativen zu anorganischen Antiblockmitteln gesucht. In der JP-A 5-140325 (Derwent-Abstract AN 93-216910) wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Blockstabilität von redispersierbaren Polymerpulvern mit einer $T_g < 20^\circ\text{C}$, wäßrige Polymerdispersionen von wasserunlöslichen Vinylharzen mit einer T_g von $> 80^\circ\text{C}$ als Antiblockmittel zu verwenden. Die Herstellung erfolgt dabei entweder durch Vermischen der beiden Polymerdispersionen und Sprühtrocknen der Mischung, wobei die Austrittstemperatur der Teilchen aus dem Trockner unter der T_g des Vinylharzes, welches als Antiblockmittel dient, liegen muß oder durch Versprühen der beiden Dispersionen durch getrennte Düsen. Nachteilig ist, daß diese Vinylharze aufgrund der hohen T_g ebenfalls als inerter Füllstoff, ähnlich den anorganischen Antiblockmitteln, wirken. Darüber hinaus wird mit derartigen Antiblockmitteln die Staubproblematik nicht gelöst.

Es ist weiterhin bekannt, daß durch Zumischen von in Wasser gelösten Polymeren zu der Dispersion vor dem Trocknungsvorgang die Blockstabilität, erhöht werden kann. Diese Methode erfordert jedoch, insbesondere bei höher polymeren Produkten, eine stärkere Verdünnung der zu trocknenden Mischung und damit einen erhöhten Energieaufwand und eine Verschlechterung der Raumzeitauslastung der Trockner. Weiter ist aus der DE-A 17 19 317 (GB-A 12 06 501) bekannt, die Blockstabilität von Polymerpulvern durch Polymerisation in Gegenwart von Polyvinylalkohol zu verbessern. Der Einsatz von anorganischem Antiblockmittel wird aber bei dieser Vorgehensweise, insbesondere bei Harzen mit einer $T_g < 10^\circ\text{C}$, nicht entbehrlich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem blockstabile Dispersionspulver ohne Zusatz von anorganischen Antiblockmitteln zugänglich werden, ohne daß die genannten Nachteile der im Stand der Technik bekannten Verfahrensweisen auftreten.

Es wurde gefunden, daß sich die wasserlöslichen Polymere auch dann als Antiblockmittel eignen, wenn man sie in Pulverform dem getrockneten, redispersierbaren Pulver zumischt. Der Zusatz von anderen organischen oder von den üblicherweise eingesetzten anorganischen Antiblockmitteln ist dadurch nicht mehr erforderlich.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern mittels Trocknung von wäßrigen Dispersionen von wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Zugabe von Antiblockmittel nach dem Trocknungsvorgang, dadurch gekennzeichnet, daß als Antiblockmittel wasserlösliche Polymerpulver zugegeben werden.

Unter wasserlöslichen Polymerpulvern sind solche zu verstehen, deren Löslichkeit mehr als 10 g pro Liter Wasser beträgt. Geeignete wasserlösliche Polymerpulver, welche gegebenenfalls auch als Gemisch eingesetzt werden können, sind Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol-% Vinylalkoholeinheiten; Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400 000; Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgrad von 1,5 bis 3; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopektin), Cellulose, Guar, Tragantinsäure, Dextran, Alginate und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Dextrine wie Gelbdextrine oder Röstdextrine sowie deren Derivate; oder Cyclodextrine sowie deren Derivate; Proteine wie Casein, Sojaprotein, Gelatine; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylthermaleinsäure-Copolymere; Ligninsulfonate.

Die genannten wasserlöslichen Polymerpulver sind im Handel erhältliche Produkte bzw. nach gängigen Herstellungsverfahren zugänglich. Neben den hydrophilen Gruppen wie $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{NHCO}$, $-\text{NH}_2\text{CO}$ können die wasserlöslichen Polymerpulver auch Imid- oder Imidazol-, beispielsweise Methylimidazolgruppen, Epoxidgruppen, Alkoxysilylgruppen oder tertiäre oder quarternäre Amingruppen wie Dimethylaminoethylvinylether-Einheiten, Allyltrimethylammoniumchlorid-Einheiten oder Trimethyl-3-acrylamido-3,3-dimethyl-propyl-ammoniumchlorid-Einheiten, sowie $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ Funktionen wie Acetoacetyl-, Malonsäureester- oder Acetylaceton-Funktionen enthalten.

Bevorzugte wasserlösliche Polymerpulver sind Polyvinylalkohole mit 80 bis 99 Mol-% Vinylalkohol-Einheiten; Stärken (Amylose und Amylopektin); Stärkederivate und Cellulosederivate wie deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Casein; Ligninsulfonate.

Wesentlich ist, daß die wasserlöslichen Polymere vorgetrocknet werden. Die Vortrocknung erfolgt je nach Stabilität bevorzugt bei Temperaturen von 50°C bis 150°C. Die Trockenzeit richtet sich nach der gewählten Trockentemperatur und der Wärmestabilität der Polymerpulver. Die Trocknung kann gegebenenfalls auch im Vakuum erfolgen. Der Wassergehalt sollte dabei unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 3 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% liegen.

Die wäßrigen Dispersionen der wasserunlöslichen Homo- und Copolymerisate werden im allgemeinen mit einem Festgehalt von 20 bis 60% zur Herstellung der Dispersionspulver eingesetzt.

Die Trocknung der Polymerdispersion erfolgt vorzugsweise mittels Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad gewählt. Es sind aber auch andere Trocknungsverfahren möglich, wie Gefriertrocknung und Wirbelschicht-Trocknung.

Im allgemeinen werden 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%, des wasserlöslichen Polymerpulvers dem Dispersionspulver zugegeben, jeweils bezogen auf den Anteil an wasserunlöslichem Homo- oder Copolymerisat. Gegebenenfalls als Mischung mit diesen Antiblockmitteln können andere Zusätze den redispersierbaren Pulvern zugesetzt werden, wie z. B. Antischaummittel, Farbstoffe, Vernetzer.

Die Harzzusammensetzung der wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren spielt für das erfindungsgemäße Verfahren keine Rolle. Als wasserunlösliche Polymere sind dabei solche zu verstehen, deren Löslichkeit in Wasser weniger als 1 g pro Liter beträgt.

Beispiele für geeignete Polymerisate sind Homo- oder Copolymerisate enthaltend eine oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, der Olefine oder Diene wie Ethylen oder Butadien, der Vinylaromaten wie Styrol oder Methylstyrol, der Vinylhalogenverbindungen wie Vinylchlorid.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit bis zu 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Die genannten Polymerisate können gegebenenfalls noch 0.05 bis 10.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere enthalten. Beispielsweise aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure; aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Carbonsäureamide, vorzugsweise Acrylamid; aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure; und/oder aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalcat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat.

Geeignete Hilfsmonomere sind auch siliciumhaltige Monomere wie Acryl- bzw. Methacryloxy-propyltri(alkoxy)silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethylalkoxydialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen z. B. Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Geeignete, durch Säure vernetzbare Comonomere sind beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMAA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats. Weitere geeignete Hilfsmonomere sind Imide und Imidazole wie N-Vinyl- oder N-Allylsuccinimid und N-Vinylimidazol, tertiäre und quarternäre Amin- und Ammoniumverbindungen wie Dimethylaminoethylvinylether-Einheiten, Allyltrimethylammoniumchlorid-Einheiten oder Trimethyl-3-acrylamido-3,3-dimethylpropyl-ammoniumchlorid-Einheiten; sowie Vinylphosphonsäure-Einheiten bzw. deren Ester. Geeignet sind auch epoxidgruppenhaltige Comonomere wie Glycidyl(meth)acrylat.

Besonders geeignet ist die erfindungsgemäße Vorgehensweise für Dispersionspulver von Homo- und Copolymerisaten mit einer Tg von < 30°C, insbesondere < 20°C. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden.

Die Herstellung der wäßrigen Dispersionen der wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisate erfolgt in bekannter Weise, vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Das Emulsionspolymerisationsverfahren wird im offenen Reaktionsgefäß oder in Druckgefäßen, in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C durchgeführt und mit den für die Emulsionspolymerisation üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium-, Natrium- und Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, t-Butylhydroperoxid. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel, beispielsweise Alkali-Formaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure eingesetzt werden. Als Dispersierungsmittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten anionischen, kationischen oder nichtionischen Emulgatoren und/oder Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol eingesetzt werden. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosiervorgang ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen blockstabilen, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulver eignen sich für den Einsatz in Beschichtungsmitteln, in Klebemitteln, als Bindemittel für Textilien oder Papier, und als Additive für hydraulisch abbindende Massen, wie Zement oder Gips.

Beispiele

Herstellung der Polymerpulver-Zusammensetzung

Für das Pulver 1 der in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele 1 bis 4 bzw. Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurde eine wäßrige Dispersion eines Copolymerisats mittels Emulsionspolymerisation von 99,2 Gew.-Teilen Vinylacetat und 0,8 Gew.-Teilen N-Methylolacrylamid, in Gegenwart von Polyvinylalkohol als Schutzkolloid, hergestellt. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 50 Gew.-%. Vor dem Trocknen wurde der Festgehalt der Dispersion auf 35 Gew.-% eingestellt.

Die Trocknung wurde in einem Nubilos-Sprühtrockner bei einer Eintrittstemperatur von 112°C und einer Austrittstemperatur von 79°C durchgeführt. Nach der Sprühtrocknung lag ein in Wasser redispersierbares Pulver vor, welches 15 Gew.-Teile Polyvinylalkohol auf 100 Teile Copolymerisat I) enthielt (Pulvertyp 1).

Für die Beispiele 1 bis 4 wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an wasserlöslichem Polymerpulver eingearbeitet.

Das Pulver für Vergleichsbeispiel 1 wurde ohne weitere Zusätze getestet. Das Pulver für Vergleichsbeispiel 2 wurde mit einem üblichen Antiblockmittel versetzt.

Für das Pulver 2 der in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele 5 bis 7 bzw. Vergleichsbeispiel 3 wurde eine wäßrige Dispersion eines Copolymerisats mittels Emulsionspolymerisation von 90 Gew.-Teilen Vinylacetat, 10 Gew.-Teilen Ethylen und 0,5 Gew.-Teile Acrylamidopropansulfonsäure, in Gegenwart von 3 Gew.-Teilen eines ethoxylierten und sulfatierten Fettalkohols, 0,4 Gew.-Teilen Diethylsulfosuccinal sowie 10 Gew.-Teilen Polymethacrylsäure hergestellt. Die Dispersion hatte einen Festgehalt von 50 Gew.-%. Vor dem Trocknen wurde der Festgehalt der Dispersion auf 38 Gew.-% eingestellt.

Die Trocknung wurde in einem Nubilos-Sprühtrockner bei einer Eintrittstemperatur von 110°C und einer Austrittstemperatur von 80°C durchgeführt. Nach der Sprühtrocknung lag ein in Wasser redispersierbares Pulver vor (Pulvertyp 2).

Für die Beispiele 5 bis 7 wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an wasserlöslichem Polymerpulver eingearbeitet. Das Pulver für Vergleichsbeispiel 3 wurde ohne weitere Zusätze getestet.

Die Rieselfähigkeit beider Pulvertypen 1 und 2 war sehr gut und wurde in den Beispielen 1 bis 7 durch Zusatz der wasserlöslichen Polymerpulver noch deutlich verbessert.

Prüfung der Blockfestigkeit

Jeweils 100 g der Dispersionspulverzusammensetzungen der Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele wurden in drei gleichen Portionen unter Klopfen mit einem Hammer (ca. 30 Hammerschläge zur Verdichtung des Materials) in ein Eisenrohr mit Verschraubung (Höhe: 100 mm, Durchmesser: 50 mm) eingefüllt. Danach wurde das eingefüllte Pulver mit einem Metallstempel (Gewicht 3 kg) mit Gradierung im mm-Abstand (Durchmesser 49 mm) belastet. Die Eindringtiefe des Metallstempels wurde an der Gradierung abgelesen. Die Meßapparatur wurde über 16 h bei 50° im Trockenschrank gehalten.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Eindringtiefe des Metallstempels nach Belastung abgelesen. Der Metallstempel wurde vorsichtig entfernt, der Schraubverschluß geöffnet und das mehr oder weniger verblockte Dispersionspulver in einen Plastikbecher gegeben. Bei stärker geblocktem Pulver wurde das Pulvermaterial vorsichtig mit dem Metallstempel aus dem Eisenrohr herausgedrückt.

Der Blockgrad wurde durch Zerdrücken des Pulvers bestimmt.

Blockgrad 1: Herausgedrückter Pulverzylinder kann sehr leicht zerteilt werden. Es entstehen wenige, sehr leicht zerteilbare Brocken.

Blockgrad 2: Herausgedrückter Pulverzylinder kann leicht zerteilt werden. Es entstehen viele kleine und größere Brocken, die leicht zerteilt werden können.

Blockgrad 3: Herausgedrückter Pulverzylinder kann leicht zerteilt werden. Es entstehen viele kleine und größere Brocken, die zerteilt werden können.

Blockgrad 4: Herausgedrückter Pulverzylinder ist nur noch durch sehr starkes Drücken zerteilbar. Es bleiben viele kleine und größere harte Brocken erhalten.

Die Pulverzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 7 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 sowie die zugehörigen Prüfergebnisse für die Blockfestigkeit sind in Tabelle 1 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Antiblockmittel sind dabei bezüglich der damit erhaltenen Blockfestigkeit den herkömmlichen Antiblockmitteln zumindest ebenbürtig.

Tabelle 1

Beispiel	Pulvertyp	Antiblockmittel (Gew%)	Blockgrad	
Vergl.Bsp. 1	1	- - -	4	5
Vergl.Bsp. 2	1	Calciumcarbonat ¹⁾ (10 %)	2	10
Beispiel 1	1	Stärke ²⁾ (5 %)	2	
Beispiel 2	1	Stärke ²⁾ (10 %)	1	
Beispiel 3	1	Gelbdextrin ³⁾ (10 %)	1	15
Beispiel 4	1	Gelatine ⁴⁾ (10 %)	2	
				20
Vergl.Bsp. 3	2	- - -	3	
Beispiel 5	2	Gelatine ⁴⁾ (20 %)	1	25
Beispiel 6	2	Gelbdextrin ³⁾ (20 %)	1	
Beispiel 7	2	Polyvinylalkohol ⁵⁾ (20 %)	1	
Vergl.Bsp. 4	2	Calciumcarbonat ¹⁾ (20 %)	2	30

- 1) Übliches Antiblockmittel auf CaCO₃-Basis (SE-Super) 35
- 2) Wasserlösliches Stärkepulver (Aeromyl 33, Fa. Südstärke)
- 3) Wasserlösliches Gelbdextrinpulver (Avedex 35, Fa. Avebe) 40
- 4) Wasserlösliches Gelatinepulver (Gelita Sol E, Fa. Deutsche Gelatine-Fabriken)
- 5) Wasserlösliches Polyvinylalkoholpulver (Polyviol M05/140, Fa. Wacker-Chemie) 45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern mittels Trocknung von wäßrigen Dispersionen von wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Zugabe von Antiblockmittel nach dem Trocknungsvorgang, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Antiblockmittel wasserlösliche Polymerpulver zugegeben werden. 55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymerpulver ein oder mehrere aus der Gruppe der Polyvinylalkohole mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400 000, Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgrad von 1.5 bis 3, Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulose, Guar, Tragantinsäure, Dextran, Alginate und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Dextrine wie Gelbdextrine oder Röstextrine sowie deren Derivate, Cyclodextrine sowie deren Derivate, Proteine wie Casein, Sojaprotein, Gelatine; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Ligninsulfonate zugegeben werden. 60

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymerpulver ein oder mehrere aus der Gruppe Polyvinylalkohole mit 80 bis 99 Mol-% Vinylalkohol-Einheiten, Stärken, Stärkederivate und Cellulosederivate wie deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Casein, Ligninsulfo- 65

nate zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 50 Gew.-% wasserlösliches Polymerpulver, bezogen auf den Anteil an wasserunlöslichem Homo- oder Copolymerisat, zugegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren Homo oder -Copolymerisate enthaltend eine oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, der Olefine oder Diene wie Ethylen oder Butadien, der Vinylaromaten wie Styrol oder Methylstyrol, der Vinylhalogenverbindungen wie Vinylchlorid eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Polymerisate ein oder mehreren vernetzbaren Comonomereinheiten enthalten, aus der Gruppe Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats, Imide und Imidazole wie N-Vinyl- oder N-Allylsuccinimid und N-Vinylimidazol, tertiäre und quaternäre Amin- und Ammoniumverbindungen wie Dimethylaminoethylvinylether, Allyltrimethylammoniumchlorid oder Trimethyl-3-acrylamido-3,3-dimethylpropylammoniumchlorid, Vinylphosphonsäure, Glycidyl(meth)acrylat.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Polymerpulver auch Imid- oder Imidazol, beispielsweise Methylimidazolgruppen, Epoxidgruppen, Alkoxysilylgruppen oder tertiäre oder quaternäre Amingruppen wie Dimethylaminoethylvinylether-Einheiten, Allyltrimethylammoniumchlorid-Einheiten oder Trimethyl-3-acrylamido-3,3-dimethylpropylammoniumchlorid-Einheiten, sowie -CO-CH₂-CO-Funktionen wie Acetoacetyl-, Malonsäureester- oder Acetylaceton-Funktionen enthalten.

8. Verwendung von wasserlöslichen Polymerpulvern als Antiblockmittel zur Herstellung von blockstabilen, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern mittels Trocknung von wäßrigen Dispersionen von wasserunlöslichen Homo- oder Copolymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Zugabe der wasserlöslichen Polymerpulver nach dem Trocknungsvorgang.